

Perowskit-Photovoltaik

Aryl-Acetylen-Schichthybrid-Perowskite in der Photovoltaik

Ghewa AlSabe^h*, Vladislav Slama⁺, Ming Ren, Masaud Almalki, Lukas Pfeifer, Dominik J. Kubicki, Paul Zimmermann, Alexander Hinderhofer, Fabiola Faini, Davide Moia, Mostafa Othman, Felix T. Eickemeyer, Virginia Carnevali, Nikolaos Lempesis, Andrea Vezzosi, Fatemeh Ansari, Frank Schreiber, Joachim Maier, Christian M. Wolff, Aïcha Hessler-Wyser, Christophe Ballif, Giulia Grancini, Ursula Rothlisberger, Michael Grätzel,* und Jovana V. Milić*

Abstract: Metallhalogenid-Perowskite haben ein außerordentliches Potenzial für die Umwandlung von Sonnenenergie in elektrische Energie in der Photovoltaik gezeigt, doch ihre Anwendung wird durch eine begrenzte Betriebsstabilität behindert. Dies hat die Entwicklung hybrider, geschichteter (zweidimensionaler, 2D) Halogenid-Perowskite auf der Grundlage hydrophober organischer Spacer (Abstandshalter) angeregt, die Perowskit-Schichten als stabilere Alternative ermöglichen. Herkömmliche organische Spacer-Kationen sind jedoch elektronisch isolierend, was zu einem Ladungseinschluss innerhalb der anorganischen Schichten führt und damit deren Funktionalität einschränkt. Dies kann durch die Erweiterung der π -Konjugation der Spacer-Kationen verbessert werden. Wir zeigen, dass wir Zugang zu Ruddlesden-Popper- und Dion-Jacobson-2D-Perowskiten haben, die zum ersten Mal Aryl-Acetylen-basierte (4-Ethynylphenyl)methylammonium- (BMAA) bzw. Buta-1,3-Din-1,4-diylbis(4,1-phenylen)dimethylammonium- (BDAA) Spacer enthalten. Wir bewerten ihre einzigartigen opto(elektro)ionischen Eigenschaften durch eine Kombination von Techniken und wenden sie in gemischtdimensionalen Perowskit-Solarzellen an, die eine überragende Leistung mit einem Wirkungsgrad von bis zu 23 % und eine höhere Betriebsstabilität aufweisen, was den Weg für Multifunktionalität in geschichteten Hybridmaterialien und deren Anwendung öffnet.

[*] G. AlSabe^h,* Prof. J. V. Milić
Adolphe Merkle Institut, Universität Fribourg, 1700 Fribourg, Schweiz
E-mail: jovana.milic@unifr.ch

G. AlSabe^h,* M. Ren, Dr. M. Almalki, Dr. L. Pfeifer, Dr. F. T. Eickemeyer, Dr. F. Ansari, Prof. M. Grätzel
Labor für Photonik und Grenzflächen, Institut für Chemische Wissenschaften und Technik
Fakultät für Grundlagenwissenschaften, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
Lausanne CH-1015, Schweiz
E-mail: michael.graetzel@epfl.ch

Dr. V. Slama,⁺ Dr. V. Carnevali, Dr. N. Lempesis, Dr. A. Vezzosi, Prof. U. Rothlisberger
Labor für computergestützte Chemie und Biochemie, Institut für chemische Wissenschaften und Technik
Fakultät für Grundlagenwissenschaften, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

M. Ren
Staatliches Schlüssellabor für Silizium und moderne Halbleitermaterialien
Fakultät für Chemie, Zhejiang Universität, Hangzhou 310028, China

Dr. M. Almalki
Institut für zukünftige Energietechnologie, König-Abdulaziz-Stadt für Wissenschaft und Technologie
11442 Riyadh, Saudi-Arabien

Prof. Dr. D. J. Kubicki
Fakultät für Chemie, Universität Birmingham, B15 2TT, Birmingham, UK

P. Zimmermann, Dr. A. Hinderhofer, Prof. F. Schreiber
Institut für Angewandte Physik, Universität Tübingen, 72076 Tübingen, Deutschland

F. Faini, Prof. G. Grancini
Abteilung Physikalische Chemie, Universität Pavia, Via Torquato Taramelli, 14, 27100 Pavia PV, Italien

Dr. D. Moia, Prof. J. Maier
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, 70569 Stuttgart, Deutschland

M. Othman, Dr. C. M. Wolff, Dr. A. Hessler-Wyser, Prof. C. Ballif
École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Institut für Elektrotechnik und Mikrotechnik (IEM), Labor für Photovoltaik und Dünnschichtelektronik (PV-lab), Rue de la Maladière 71b, 2000 Neuchâtel, Schweiz

Dr. F. Ansari
Labor für metallorganische und medizinische Chemie, Institut für chemische Wissenschaften und Ingenieurwesen
Fakultät für Grundlagenwissenschaften, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
Lausanne CH-1015, Schweiz

Prof. C. Ballif
Centre d'Electronique et de Microtechnique (CSEM), Rue Jaquet-Droz 1, 2000, Neuchâtel, Schweiz

[*] Diese Autoren haben gleichermaßen beigetragen.

Einführung

Metallhalogenid-Perowskite haben aufgrund ihrer hervorragenden optoelektronischen Eigenschaften und der Umwandlung von Sonnenenergie in elektrische Energie in der Photovoltaik an Interesse gewonnen.^[1] Sie werden durch die allgemeine Formel AMX_3 (Abbildung 1, links) beschrieben, die ein über Ecken geteiltes $\{MX_6\}$ oktaedrisches Gerüst definiert, in dem A ein einwertiges Kation ist, das organisch (z. B., Methylammonium (MA) oder Formamidinium (FA)) oder anorganisch (wie Cs) sein kann, M ein zweiwertiges Metallkation (z. B., Pb^{2+} , Sn^{2+}), und X ist eine beliebige Kombination von Halogenidanionen (I^- , Br^- , Cl^-).^[2,3] Diese gemischt ionisch-elektronischen Leiter zeichnen sich durch hohe Absorptionskoeffizienten, lange Ladungsträgerlebensdauern und außergewöhnliche Defekttoleranz aus.^[1,4] Außerdem sind sie kostengünstige^[5,6] und vielseitig in Lösung verarbeitbare Materialien.^[1,4] Trotz dieser einzigartigen Eigenschaften, die für die Optoelektronik von Interesse sind, leiden sie unter einer begrenzten Stabilität gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit sowie gegenüber bestimmten Betriebsbedingungen^[5,6] wie Temperaturschwankungen, Licht und Vorspannungen.^[1,7-9] Dies ist mit Ionenmigration verbunden, die zu einer Verschlechterung des Materials und der Bauelemente führt, die an der Grenzfläche zu den Ladungstransportschichten besonders ausgeprägt ist.^[7,10] Die Betriebsstabilität hängt von der Perowskit-Zusammensetzung ab, und FA-basierte Perowskite zeigten sich als besonders attraktiv.^[11-14] Sie sind unter Betriebsbedingungen photochemisch und thermisch stabiler als andere Halogenid-Perowskite und weisen Bandlücken von etwa 1,5 eV auf, was nahe dem thermodynamischen Optimum für Einfachsolarezellen liegt.^[12,13] Die α -FAPbI₃-Perowskit-Phase ist jedoch bei Raumtemperatur thermodynamisch instabil und es wurden zahlreiche Strategien zur Stabilisierung von, auf FA basierenden, Perowskiten untersucht.^[11,14-16] Dazu gehören Zusammensetzungs-, Grenzflächen- und Bauteiltechniken, wie z. B. die Verwendung organischer Spezies an der Grenzfläche zwischen dem Halogenid-Perowskit und den Ladungstransportschichten in Perowskit-Solarzellen.^[17,18]

Organische Komponenten können Perowskit-Gerüste zu niedrigdimensionalen oder layered (2D) hybrid-Perowskiten (LHPs),^[19-22] mit erhöhter Betriebsstabilität formen. LHPs bestehen aus Perowskit-Schichten, die durch Schichten von

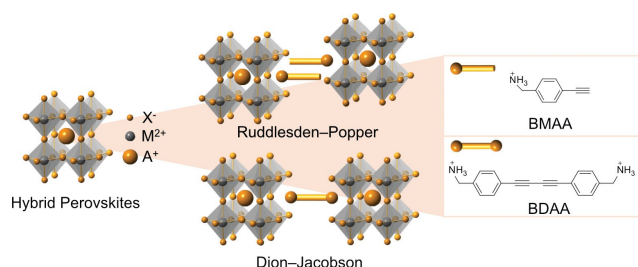


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Struktur von Metallhalogenid-Perowskiten (links) und 2D-Schicht hybrid-Perowskit-Phasen RP und DJ (rechts). Die Strukturen der organischen Abstandshalter BMAA und BDAA sind hervorgehoben.

hydrophoberen und ionenundurchlässigen organischen Spacer-Kationen getrennt sind,^[23-25] was zur Bildung verschiedener niedrigdimensionaler Haloplumbat- oder 2D-Perowskit-Phasen führen kann.^[26] Die am besten untersuchten 2D-Perowskite sind die Ruddlesden-Popper (RP)- und Dion-Jacobson (DJ)-Phasen.^[14,27] Sie werden in der Regel durch die Formel $S_xA_{n-1}M_nX_{3n+1}$ beschrieben, wobei S der organische Spacer ist, der eine oder zwei Verankerungsgruppen auf Ammoniumbasis trägt ($x=2$ bei monofunktionellen oder $x=1$ bei bifunktionellen Einheiten, die üblicherweise mit RP- bzw. DJ-Phasen assoziiert werden).^[28,29] Die Spacer dienen als Schablone für die Perowskit-Schichten (Abbildung 1) entweder mit einer Verschiebung um eine halbe Einheitszelle innerhalb der Schichtebenen zwischen benachbarten Schichten, was für die RP-Phase charakteristisch ist,^[30] oder ohne Verschiebung, was die DJ-Phasen definiert.^[31] Während diese 2D-Perowskit-Phasen eine höhere Betriebsstabilität als ihre 3D-Analoga aufweisen, bleibt ihre photovoltaik Leistung aufgrund der elektronisch isolierenden organischen Komponenten, die den Ladungstransfer einschränken, unterlegen.^[21] Dies könnte durch den Einbau organischer Komponenten überwunden werden, die den Ladungstransfer unter Betriebsbedingungen verbessern, z. B., als Reaktion auf Vorspannung oder Licht. Bislang gibt es nur wenige Berichte, die zeigen, dass dies mit konjugierten π -Systemen möglich ist.^[32,33] Die bahnbrechende Arbeit von Tieke et al. schlug vor, dass die Bestrahlung von 2D-Perowskiten, die ungesättigte organische Moleküle enthalten, eine Photopolymerisation auslösen könnte,^[32,34-37] während Ortiz-Cervantes et al. eine erhöhte elektronische Leitfähigkeit bei der thermischen Polymerisation von Alkyldienen in 2D-Perowskiten nachweisen konnten.^[33] In ähnlicher Weise zeigten Proppe et al., dass die Vernetzung von 4-Vinylbenzyl-Ammonium-Spacern in 2D/3D-Heterostrukturen bei UV-Photoanregung deren Leistung und Lebensdauer in Solarzellen erhöht.^[21,38] Dieses Konzept wurde bisher vor allem in RP-Phasen mit Spacer-Derivaten auf Alkyl-Acetylen- oder Vinyl-Aryl-Basis untersucht, wohingegen die optoelektronisch attraktiveren DJ-Systeme und die entsprechenden Aryl-Acetylen-Spacer trotz ihres Potenzials für die Weiterentwicklung von LHPs und ihre Anwendung in der Photovoltaik noch ungenutzt sind. Aryl-Acetylene sind aufgrund ihrer einzigartigen strukturellen und optoelektronischen Eigenschaften und ihrer Funktionalität attraktive Systeme für die Perowskit-Optoelektronik.^[39] Ihre starren π -konjugierten Rückgrate minimieren strukturelle Verzerrungen, verbessern den Ladungstransport und ermöglichen die Abstimmung der Bandlücke.^[39,40] Darüber hinaus bieten leicht verfügbare Methoden zur Funktionalisierung von Acetylen durch Lichtbestrahlung, thermische Aktivierung und chemische Modifikationen ein vielseitiges Werkzeug für die Weiterentwicklung von Perowskitmaterialien und Bauelementen.^[39,40] Trotzdem sind sie in der hybriden Perowskit-Optoelektronik bisher unerforscht.

Wir berichten über Aryl-Acetylen- und FA-basierte RP- und DJ-LHPs, die (4-Ethynylphenyl)methylammonium-(BMAA) bzw. Buta-1,3-Diylbis(4,1-phenylen)dimehylammonium- (BDAA) Kationen enthalten. Diese Aryl-Acetylen-Einheiten wurden als Modellsysteme entwickelt,

die einen systematischen Vergleich sowohl für RP- als auch für DJ-Perowskit-Phasen mit erweiterter π -Konjugation und postsynthetischer Abstimmbarkeit ermöglichen. Die 2D-Phasen wurden durch Röntgenbeugung und solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy nachgewiesen und die Auswirkung der π -Konjugation auf ihre optoelektronischen Eigenschaften wurde durch UV/Vis-Absorptions- und photoluminescence (PL) spectroscopy sowie durch die Analyse ihrer gemischten Leitfähigkeit untersucht, während Berechnungen der Density Functional Theory (DFT) mechanistische Erkenntnisse lieferten. Schließlich wurden die resultierenden Materialien in Perowskit-Solarzellen eingesetzt, die eine verbesserte Leistung und Betriebsstabilität aufwiesen.

Ergebnisse und Diskussion

Die organischen Spacer-Vorstufen auf Acetylenbasis, (BMAA)I und (BDAA)I₂, wurden so konzipiert, dass sie mit dem anorganischen Gerüst über Verankerungsgruppen auf Methylammoniumbasis interagieren,^[41,42] die mit dem Phenylacetylenkern verbunden sind (SI, Abbildung 1, rechte Seite). Sie wurden durch Protonierung von (4-Ethynylphenyl)methanamin und Glaser-Kupplung von *tert*-Butyl-(4-Ethynylbenzyl)carbammat mit anschließender Entschützung bzw. Protonierung synthetisiert, wie in den unterstützenden Informationen (Abbildungen S1–S5) beschrieben. Dünnschichten der nominalen (BMAA)₂PbI₄ und (BDAA)PbI₄ LHP-Zusammensetzung ($n=1$) wurden durch Spin-Coating der Perowskit-Vorläuferlösungen, stöchiometrische Mengen der Vorläufersalze entweder in Dimethylsulfoxid (DMSO) oder dessen Mischung mit *N,N*-Dimethylformamid (DMF), und anschließendes Ausheizen bei 150 °C hergestellt, wie im Abschnitt Material und Methoden (SI) beschrieben. Die entsprechenden Pulver wurden mechanosynthetisch durch Mahlen in einer Kugelmühle und anschließendes Ausheizen hergestellt. Die Analyse der LHP-Phasen konzentrierte sich auf die nominellen $n=1$ Zusammensetzungen aufgrund ihrer gut definierten 2D-Struktur, im Gegensatz zu $n > 1$ Systemen, die typischerweise Phasenmischungen bilden.^[28,29] Darüber hinaus wurden $n=2-3$ Zusammensetzungen berücksichtigt, um die Auswirkungen auf die Quasi-2D-Perowskite und 2D/3D-Heterostrukturen zu bewerten.

Die strukturellen Eigenschaften wurden durch X-ray diffraction (XRD), ergänzt durch Festkörper NMR Spektroskopie, untersucht. Die XRD Muster der Dünnschichten zeigen Intensitätsmaxima bei Streuwinkeln unter 10°, was auf die Entstehung niedrigdimensionaler Perowskit-Phasen schließen lässt (Abbildung 2a).^[43] Die unterschiedlichen Signalintensitäten der (BDAA)PbI₄- und (BMAA)₂PbI₄-Phasen wurden ihrer Kristallinität und ihren relativen Orientierungen zugeschrieben, was mittels Analyse von grazing incidence wide angle X-ray scattering (GIWAXS) (Abbildung S6) weiter untersucht wurde. GIWAXS Messungen ergaben, dass (BMAA)₂PbI₄ bevorzugt parallel zum Substrat orientiert ist (Abbildung S6a), während (BDAA)PbI₄ zufällig orientierte $n=1$ 2D Phasen aufweist (Abbildung S6b). Diese auf der Hand liegenden Unterschiede in

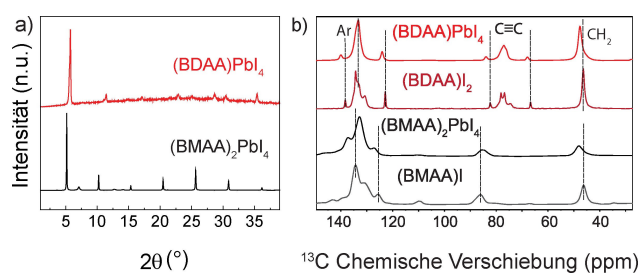


Abbildung 2. Strukturelle Eigenschaften von LHP auf Aryl-Acetylenbasis. (a) XRD-Muster von (BMAA)₂PbI₄ und (BDAA)PbI₄ dünnfilmen auf Mikroskop Objektträgerglas. (b) ¹H-¹³C-Kreuzpolarisations NMR -Spektren, aufgenommen mit 20 kHz Magic-Angle-Spinning (MAS) bei 298 K für die reinen Spacer (BMAA)I und (BDAA)I₂ und die mechanosynthetischen (BMAA)₂PbI₄ und (BDAA)PbI₄ Perowskite. Ar bezieht sich auf die Kohlenstoffe des aromatischen Rings. Ergänzende NMR-Daten sind in Abbildung S9 dargestellt

der Morphologie der entsprechenden Filme stimmten mit der Analyse mithilfe von Rasterelektronenmikroskopie (REM) überein, die große Domänengrößen in der Dimension von 30 μm und 10 μm für (BMAA)₂PbI₄ (Abbildung S7a) bzw. (BDAA)PbI₄ (Abbildung S7b) ergab. Darüber hinaus wurden attenuated Total Reflectance Fourier-Transform Infrared (ATR-FTIR) Messungen für Aryl-Acetylen-Spacer und die $n=1$ Perowskite durchgeführt (Abbildung S8). Alle Strukturen zeigten Acetylen-Streckungsbanden bei etwa 2160 cm^{-1} . Darüber hinaus zeigte der BMAA-Spacer eine schwache N–H-Streckung bei 3225 cm^{-1} , mit einer höheren Energie von 3275 cm^{-1} in der (BMAA)₂PbI₄-Perowskitstruktur. Vergleichbare Variationen wurden innerhalb desselben Spektralbereichs für das auf BDAA basierende System beobachtet; allerdings sind diese Veränderungen schwierig genauer zu charakterisieren, aufgrund subtiler Verschiebungen der Maxima der Streckbande von $-\text{NH}_3^+$ von (BDAA)I₂ bei 1480 cm^{-1} , die für (BDAA)PbI₄ in Richtung niedrigerer Energie verschoben ist, was auf Wechselwirkungen mit der $-\text{NH}_3^+$ Gruppe hindeutet.^[44]

Es hat sich gezeigt, dass Festkörper NMR zur Untersuchung von Wechselwirkungen auf atomarer Ebene, Eingliederung von Ionen, Phasentrennung, Kationendynamik und Mischverhalten von Halogenen, in Halogenid-Perowskiten verwendet werden kann.^[45,46] Die lokale Struktur der Materialien wurde außerdem durch Festkörper NMR Spektroskopie untersucht (Abbildung 2b–S9). Um eine hohe Empfindlichkeit zu erreichen, verwendeten wir polykristalline Pulver aus 2D-(BMAA)₂PbI₄ und (BDAA)PbI₄ sowie Quasi-2D-(BDAA)FAPb₂I₇ und (BDAA)FA₂Pb₃I₁₀, die durch Mechanosynthese hergestellt wurden. Der Vergleich der ¹³C NMR Spektren der reinen Vorstufen, (BMAA)I und (BDAA)I₂ mit den entsprechenden Haloplumbatphasen, (BMAA)₂PbI₄ und (BDAA)PbI₄, zeigt deutliche Veränderungen in der $-\text{CH}_2-$ (45–50 ppm), $\text{C}\equiv\text{C}$ (65–85 ppm) und der aromatischen (Ar) Region (120–150 ppm), was die Bildung der Haloplumbatphase widerspiegelt (Abbildung 2b). Dies wurde auch für die höheren n Quasi-2D-Zusammensetzungen ((BDAA)FAPb₂I₇ und (BDAA)FA₂Pb₃I₁₀) beobachtet, zusätzlich zu den Veränderungen im FA-Bereich (150–

160 ppm) (Abbildung S9a). Diese Veränderungen zeigen das Auftreten neuer Phasen, die auf das Vorhandensein von Spacern und FA-Kationen in einer neuen Struktur oder Geometrie hinweisen. Darüber hinaus zeigen die ^{15}NMR Spektren von Perowskiten auf BDAA-Basis (Abbildung S9b) im Vergleich zum $(\text{BDAA})_2\text{PbI}_4$ Spacer Vorläufer den Einbau des Spacers, was durch das Fehlen von Spacer Resonanzen bei 56 ppm und das Vorhandensein neuer spektraler Merkmale bei 40–60 ppm (BDAA) und 100–120 ppm (FA-Kation) belegt wird. Diese Veränderungen deuten auf die Bildung neuer Phasen hin, die FA/BDAA-Spezies enthalten,^[46] die Hybridstrukturen bestätigen.

Die optoelektronischen Eigenschaften wurden durch UV/Vis-Absorption und PL-Spektroskopie untersucht (Abbildung 3a). Die UV/Vis-Spektren von $(\text{BMAA})_2\text{PbI}_4$ und $(\text{BDAA})\text{PbI}_4$ zeigten exzitonische Peaks bei 515 bzw. 480 nm, die für 2D-Perowskite charakteristisch sind.^[28,29]

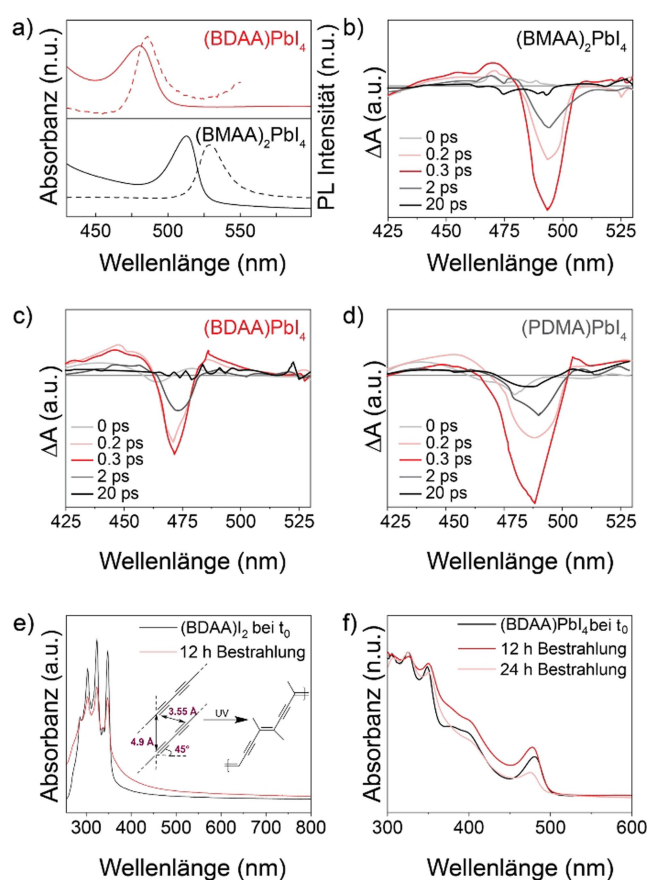


Abbildung 3. Optoelektronische Eigenschaften von LHP auf Aryl-Acetylenbasis. (a) UV/Vis-Absorptions und PL-Spektren (gestrichelte Linien) von $(\text{BMAA})_2\text{PbI}_4$ und $(\text{BDAA})\text{PbI}_4$. Transiente Absorptionsspektren (TAS) bei verschiedenen Verzögerungszeiten, angeregt bei 400 nm mit einer Fluenz von $20 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ von (b) $(\text{BMAA})_2\text{PbI}_4$, (c) $(\text{BDAA})\text{PbI}_4$ und (d) $(\text{PDMA})\text{PbI}_4$ (zum Vergleich). Die dünnfilme wurden auf Mikroskop Objektträgerglas beobachtet. (e-f) UV/Vis-Absorptionsspektren nach Bestrahlung der dünnfilme von (e) $(\text{BDAA})_2\text{I}_2$ und (f) $(\text{BDAA})\text{PbI}_4$ zur Bewertung der Fähigkeit zur Photopolymerisation. Ergänzende Experimente sind in den Hintergrundinformationen (Abbildungen S11–S14, S1) dargestellt. Der Einschub in (e) verdeutlicht die geometrischen Voraussetzungen für das Auftreten der Photopolymerisation.

Während bei DJ-Phasen im Allgemeinen erwartet wird, dass sie bei vergleichbarer Spacergröße eine geringere Bandlücke aufweisen als RP-Phasen, ist die Blauverschiebung in den Absorptionsspektren von $(\text{BMAA})_2\text{PbI}_4$ im Vergleich zu $(\text{BDAA})\text{PbI}_4$ wahrscheinlich auf die Dicke der organischen Schicht zurückzuführen.^[43] Diese Verschiebung kann auch auf Variationen der oktaedrischen Neigung, der Filmzusammensetzung und der Morphologie zurückgeführt werden.^[47] Auch die PL-Spektren (Abbildung 3a, gestrichelte Linien) zeigen Signale bei 530 bzw. 485 nm. Um die Eigenschaften des Ladungstransfers zu bewerten, haben wir die transiente absorption spectroscopy (TAS) bei Photoanregung oberhalb der Bandlücke angewendet. Wir haben das ΔA -Signal (Änderung der Absorption einer Probe nach einer Photoanregung) als Funktion der Pumpe-Probe-Verzögerung an $(\text{BMAA})_2\text{PbI}_4$, $(\text{BDAA})\text{PbI}_4$ und dem auf 1,4-Phenylendimethanammium (PDMA) basierenden $(\text{PDMA})\text{PbI}_4$ -Perowskit, einem zuvor untersuchten System mit elektronisch inaktiven Spacern, ermittelt.^[43] Die TA Spektren der Materialien (Abbildung 3b-d) zeigen ein ausgeprägtes photobleaching (PB) Merkmal bei etwa 475–500 nm, eine hochenergetische photoinduced absorption (PA; 430–475 nm) und eine niederenergetische PA (515–525 nm). Die negative PB-Signatur, die mit dem niedrigsten exzitonischen Übergang in Resonanz steht, ist auf die Zustandsauffüllung an der Leitungsbandkante zurückzuführen. Im Gegensatz dazu wird die PA bei hoher Energie üblicherweise auf die Abkühlung heißer Ladungsträger zurückgeführt, während sie bei niedriger Energie häufig mit der Renormierung der Bandlücke oder dem Stark-Effekt in Verbindung gebracht wird.^[48–52] Wir haben beobachtet, dass die transiente Reaktion im Spektralbereich des exzitonischen Übergangs für alle Materialien qualitativ ähnlich ist, mit einem PB-Anstieg von 300–400 fs (Abbildung S10). Um die Ladungsträgerdynamik zu bewerten, analysierten wir die Signale mit Hilfe einer bi-exponentiellen Anpassung und stellten fest, dass $(\text{BDAA})\text{PbI}_4$ und $(\text{PDMA})\text{PbI}_4$ Perowskite eine vergleichbare Lebensdauer aufweisen (1,4 ps für $(\text{BDAA})\text{PbI}_4$ und 1,2 ps für $(\text{PDMA})\text{PbI}_4$), während $(\text{BMAA})_2\text{PbI}_4$ eine deutlich längere Lebensdauer im angeregten Zustand aufweist. Dies könnte mit Ladungstransferprozessen zwischen dem photoangeregten $\{\text{PbI}_4^{2-}\}$ und der organischen Spacerschicht zusammenhängen.^[50]

Die optoelektronischen Eigenschaften der LHP-Materialien wurden ferner durch Bestrahlung der Filme mit UV-Lampen bei 254 nm und 300 nm und Beobachtung der UV/Vis-Spektren in verschiedenen Zeitintervallen untersucht (Abbildung 3e-f und Abbildung S11–S14). Im Falle einer Photopolymerisation ist eine Rotverschiebung des Absorptionsspektrums zu erwarten.^[33] Wir untersuchten die Fähigkeit der funktionalisierten Spacer zur Polymerisation, indem wir sie 12 Stunden lang mit einer 300-nm-UV-Lampe bestrahlten und wir konnten keine wesentlichen Veränderungen in den UV/Vis-Absorptionsspektren beobachten (Abbildung 3e, Abbildung S11). Dies war wahrscheinlich auf die geometrischen Zwänge zurückzuführen, die im Perowskitgerüst verändert sein könnten. Bei den $(\text{BDAA})\text{PbI}_4$ -Perowskit-Filmen wurden jedoch auch nach einer 24-stündigen Bestrahlung oder der Exposition in

einem Sonnenlichtsimulator keine wesentlichen Veränderungen beobachtet (Abbildung 3f, Abbildung S12). Um die Veränderungen der strukturellen Eigenschaften zu bewerten, wurden nach der Bestrahlung in situ GIWAXS-Messungen durchgeführt (Abbildung S13). Geringfügige Veränderungen, die in (BDAA)PbI₄-Filmen nach 9 Stunden Bestrahlung beobachtet wurden, reichten nicht aus, um auf eine Photopolymerisation zu schließen. Das flexiblere RP-System wurde ebenfalls untersucht. Ähnlich wie beim BDAA-DJ-Analogon führte die dreistündige Bestrahlung von (BMAA)₂PbI₄ mit einer 300-nm-UV-LED-Lampe zu keinen wesentlichen Veränderungen in den UV/Vis-Spektren (Abbildung S14), während nach zwölfstündiger Bestrahlung geringfügige Veränderungen auftraten, die eine Massenpolymerisation ausschließen. Schließlich führte eine längere Bestrahlung von 24 Stunden zu einer Zersetzung der Probe.

Um dies weiter zu untersuchen, wurden die elektrischen Eigenschaften bewertet (unterstützende Diskussion). Zu diesem Zweck wurden die (BDAA)PbI₄-Filme fünf Stunden lang mit einer 340-nm-Lampe bestrahlt und ihre Leistung mit einer nicht bestrahlten Kontrollprobe verglichen. Die Teilleitfähigkeiten der Dünnschichten wurden mit Hilfe einer horizontalen Gerätearchitektur und einer Kombination aus galvanostatischer Gleichstrompolarisation und Wechselstromimpedanz bewertet, wobei zuvor berichtete experimentelle Verfahren und Analysen, im Abschnitt Methoden (SI) ausführlich beschrieben, angewandt wurden.^[53,54] Die Polarisationskurven, die in einer Argon Atmosphäre bei 80 °C aufgezeichnet wurden (Abbildung S15), zeigen gemischte leitende Eigenschaften^[55] ohne signifikante Änderung nach der Bestrahlung. Während die elektronische Leitfähigkeit (σ_{eon}) zu niedrig war, um genau geschätzt zu werden (Grenzwert $\sigma_{\text{eon}} < 10^{-13} \text{ Scm}^{-1}$), war die Ionenleitung (σ_{ion}) niedriger als die von 3D-MAPbI₃ ($\sigma_{\text{ion}} \approx 3 \times 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$ bei 80 °C), was auf den größeren Zwischenschichtabstand der 2D-Perowskite zurückgeführt werden könnte.^[55] Darüber hinaus wurden die Aktivierungsenergien für ionische Ladungsträger sowohl der bestrahlten als auch der Kontrollproben auf der Grundlage der Temperaturabhängigkeit der ionischen und elektronischen Leitfähigkeit (Abbildung S16) auf $0,73 \pm 0,02 \text{ eV}$ bzw. $0,75 \pm 0,02 \text{ eV}$ für die Kontroll- und die bestrahlten Proben geschätzt, was darauf hindeutet, dass es keine signifikanten Veränderungen in der Ionenleitung gibt und photoinduzierte Umwandlungen des Hybridmaterials ausgeschlossen sind.

Es wurde angenommen, dass das Ausbleiben der Polymerisation auf geometrische Beschränkungen zurückzuführen ist, die die Polymerisationsreaktion steuern (d.h. ein Wiederholungsabstand von 4,9 Å, ein C–C-Kontaktabstand von 3,5 Å und ein Neigungswinkel von 45° sind für die 1,4-Additionspolymerisation unerlässlich; Abbildung 3e, Einfügung).^[56] Um die Möglichkeit der Photopolymerisation von BDAA- und BMAA-Spacern zu beurteilen, analysierten wir die geometrische Anordnung der Spacer innerhalb der 2D-Perowskitschicht durch theoretische Analysen. Die DFT-optimierte Struktur der BDAA-Schicht war um 55,7° von der Achse senkrecht zur Perowskit-Schicht gekippt. Der Abstand zwischen zwei Acetylengruppen von benachbarten

oder gestapelten Molekülen war zu groß ($> 4,5 \text{ \AA}$), um eine Photopolymerisation zu ermöglichen. Aufgrund der erheblichen Neigung der Spacermoleküle war die Ausrichtung der Acetylengruppen für die Photopolymerisation also unvorteilhaft. Bei der BMAA-Spacer-Schicht wurde der intermolekulare C–C-Abstand verringert; aufgrund der starken Neigung des BMAA-Spacers und der relativen Ausrichtung in einem Winkel von $\sim 90^\circ$ zwischen den Schichten war die Photopolymerisation jedoch ebenfalls unvorteilhaft (Abbildung S17), was darauf hindeutet, dass die geometrischen Bedingungen für die Reaktion nicht erreicht werden konnten und eine weitere Derivatisierung oder molekulare Interkalation, die die Anordnung maßschneidert, erforderlich ist, um dies in Zukunft zu ermöglichen.

Die Wirksamkeit von LHPs auf Aryl-Acetylenbasis wurde anschließend in funktionalen Solarzellenvorrichtungen durch die Bildung von gemischtdimensionalen 2D/3D-Perowskit-Heterostrukturen an der Schnittstelle zwischen dem 3D-Perowskit und dem lochleitenden Material (HTM) in n-i-p Perowskit-Solarzellen aus fluordotiertem Zinnoxid (FTO)/ Elektronenleiterschicht (electron transport layer, ETL)/ 3D-Perowskit/Aryl-Acetylen (BMAA oder BDAA)/ HTM/ Goldarchitektur bewertet. Zu diesem Zweck haben wir (BMAA)I oder (BDAA)I₂ (0,25 - 0,5 mg/mL Lösung in einem Methanol-Isopropanol Gemisch) auf die Perowskit-Schicht aufgebracht. Zur Veranschaulichung der Allgemeingültigkeit des Ansatzes haben wir zwei verschiedene 3D-Perowskit-Zusammensetzungen verwendet, reines FAPbI₃ und Cs_{0,05}FA_{0,85}MA_{0,10}Pb(I_{0,97}Br_{0,03})₃. Die XRD-Muster der Perowskit Filme mit einer Aryl-Acetylen-Beschichtung bei den untersuchten Konzentrationen (Abbildung S18) zeigten kein Signal unterhalb von 10°, was wahrscheinlich auf Einschränkungen bei der Erkennung der 2D-Phase bei so niedrigen Konzentrationen zurückzuführen ist. Höhere Konzentrationen (10 mg/mL) führten dagegen zum Auftreten eines Peaks unterhalb von 10°, was auf die Bildung einer niedrigdimensionalen Perowskitphase hinweist (Abbildung S18c-d). Um die Bildung von 2D/3D-Phasen bei den niedrigeren Konzentrationen, die in den Bauteilen angewandt wurden, zu gewährleisten, wurde die transmission electron microscopy (TEM) mit einem sehr niedrig dosierten Elektronenstrahl eingesetzt (Abbildung S19–S21), um Hellfeld- (BF) TEM-Bilder und SAED-Muster (selected-area electron diffraction) zu erhalten. Die Beugungsdaten einzelner Domänen des Kontroll-Perowskitfilms zeigten das Vorhandensein einer polymorphen Perowskit-Kristallstruktur mit zwei Phasen, die auf eine kubische und eine tetragonale Perowskit-Struktur in die Nähe der [001]_C bzw. [111]_T Zonenachse ausgerichtet sind (Abbildung S19). Die lokale Struktur der behandelten Perowskitfilme zeigte kubische Perowskitdomänen ohne Stapelfehler (SFs), die nahe der [011]_C Zonenachse orientiert waren (Abbildung S20–S21a). Kürzlich wurde nachgewiesen, dass die (011)-Perowskit-Ebenen in FA-reichen Perowskit Kompositionen anfällig für die Bildung von SFs sind, die als Keime für die Zersetzung des Perowskit-Films wirken.^[57] Darüber hinaus deutet das Vorhandensein von Überstrukturphasen (Abbildung S20b–S21b) auf das Vorhandensein einer oktaedrischen Verkippung hin, die nachweislich den Phasenüber-

gang von photoaktiven FA-reichen Perowskiten zur photoinaktiven δ -Phase verhindert.^[58] Dies deutet auf einen lokalen Stabilisierungseffekt für das kubische 3D-Perowskit-Gitter bei Verwendung einer Oberflächenbehandlung auf Aryl-Acetylenbasis hin. Obwohl einige der Beugungsmuster keinen bekannten Perowskit-Phasen oder PbI_2 -Polytypen zugeordnet werden konnten (Abbildung S20c-S21c), legt die Kombination der XRD und TEM Daten nahe, dass diese Phasen wahrscheinlich niedrigdimensionalen Perowskit-Strukturen zuzuordnen sind. Die Deckschicht wurde ferner mittels X-ray photoelectron spectroscopy (XPS; Abbildung S22) analysiert und zeigte $\text{Pb } 4f_{7/2}$ und $4f_{5/2}$ Peaks bei 138,77 bzw. 143,66 eV. Der Kontrollfilm wies zusätzliche Signale bei 136,98 und 141,83 eV auf, die metallischem Pb^0 zugeschrieben werden könnten.^[59,60] Diese Signale wurden in den behandelten Proben nicht beobachtet, was darauf hindeutet, dass Acetylen-Abstandshalter mit unterkoordiniertem Pb^{2+} auf der Oberfläche interagieren und möglicherweise den Abbauprozess unterdrücken. Die N 1s Spektren zeigen für alle Proben einen Peak bei 400,90 eV, was auf FA in den Filmen hinweist. Darüber hinaus wurden GIWAXS Messungen durchgeführt, um die Auswirkungen der 2D-Beschichtung auf die 3D Perowskite zu bewerten, die keine signifikante Änderung der Orientierung bei Verwendung von Aryl-Acetylen zeigten (Abbildung S23). Die beiden Perowskit-Zusammensetzungen führen jedoch zu unterschiedlichen Vorzugsorientierungen in Bezug auf die Substrate. Insbesondere weisen die Proben auf FAPbI_3 Basis bevorzugte Orientierungen bei 0° und 55° auf, während die Filme mit Dreifachkationen bevorzugte Orientierungen bei 35° und 65° zeigen. Darüber hinaus weisen die FAPbI_3 Proben im Vergleich zu den Dreifachkationen einen deutlich höheren Anteil an der δ -Phase, die keine Perowskit-Struktur ist, und PbI_2 auf. Auch bei der UV/Vis-Absorption gab es keine offensichtlichen Veränderungen und die Tauc-Diagramme ergaben ähnliche Bandlückenwerte, was darauf hindeutet, dass die 2D-Beschichtung die optischen Eigenschaften nicht beeinträchtigt (Abbildung S24), was für die Anwendung in der Perowskit-Photovoltaik relevant ist.

Die Analyse der photovoltaischen Eigenschaften für die FAPbI_3 Zusammensetzung (Abbildung 4a, Abbildung S25a und Tabelle S1) zeigte die höchsten Leistungsumwandlungswirkungsgrade (PCE), bis zu 23 % für auf BDAA basierenden Geräten, im Vergleich zu 21,8 % für auf BMAA basierenden Geräten und 21,5 % für das Kontroll-Champion-Gerät. Diese Verbesserungen sind auf einen Anstieg der durchschnittlichen Leerlaufspannung (V_{oc}) von 1,083 eV für die Kontrollprobe auf 1,092 eV bzw. 1,121 eV für BMAA-modulierte und BDAA-modulierte Bauelemente zurückzuführen. Ein ähnlicher Trend wurde für die dreifache Kationenzusammensetzung ($\text{Cs}_{0,05}\text{FA}_{0,85}\text{MA}_{0,10}\text{Pb}(\text{I}_{0,97}\text{Br}_{0,03})_3$; Abbildung S25b, Abbildung S26 und Tabelle S1) beobachtet, was auf die Allgemeingültigkeit des Ansatzes für verschiedene Zusammensetzungen hinweist. Die integrierte Stromdichte, die aus den Spektren der internen Photonenumwandlungseffizienz (IPCE; Abbildung S27) abgeleitet wurde, stimmte gut mit den Werten der Kurzschlussstromdichte (J_{sc}) überein, die aus den Strom-Spannungs-Charakteristiken erhalten wurden, wobei spektrale Fehlanpassungen ausgeschlossen wurden.

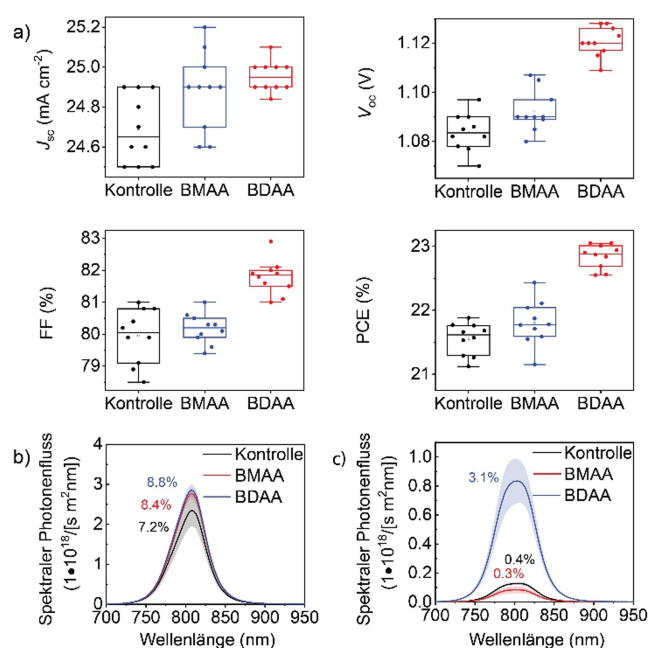


Abbildung 4. Photovoltaische Eigenschaften von Perowskitsolarzellen. (a) Photovoltaische Kenngrößen der $\text{FTO}/\text{c-TiO}_2/\text{paa-QD-SnO}_2/\text{FAPbI}_3/\text{Aryl-Acetylen}/\text{Spiro-OMeTAD}/\text{Gold}$ -Bauelementen mit Stromdichte (J_{sc}), Leerlaufspannung (V_{oc}), Füllfaktor (FF) und Leistungsumwandlungsgrad (PCE) für 10 Bauelemente. Die Strom-Spannungs-Kennlinien (J - V) sind in Abbildung S25a und Tabelle S1 dargestellt. (b-c) Absolute Intensität der stationären PL für Kontroll- (schwarz) und modulierte (rot, blau) $\text{Cs}_{0,05}\text{FA}_{0,85}\text{MA}_{0,10}\text{Pb}(\text{I}_{0,97}\text{Br}_{0,03})_3$ Filme auf Mikroskop Objektträgerglas in Abwesenheit (b) und Anwesenheit (c) von spiro-OMeTAD. Die Zahlen stehen für die Photolumineszenz-Quantenausbeute (PLQY); die Quasi-Fermi-Niveau-Aufspaltung ΔE_F wurde ermittelt und ist in den Hintergrundinformationen (Tabelle S2) angegeben

ristiken erhalten wurden, wobei spektrale Fehlanpassungen ausgeschlossen wurden.

Während die Wirkung der Aryl-Acetylen-Beschichtung auf die Stabilisierung der FAPbI_3 Perowskitphase zu den Leistungsverbesserungen beiträgt, wurden zum weiteren Verständnis der Faktoren, die die photovoltaischen Leistungen bestimmen, stationäre Photolumineszenzspektren (PL) sowohl für Kontrollfilmen als auch für behandelte Filme auf Glassubstraten gemessen (Abbildung 4b-c). Die PL der Perowskitfilme auf Glas ohne HTM (spiro-OMeTAD) zeigte eine geringe Verbesserung der photoluminescence quantum yield (PLQY) im Vergleich zu den Kontrollfilmen, was auf einen leichten Passivierungseffekt von Oberflächendefekten hinweist (Abbildung 4b). Die Zugabe der Spiro-OMeTAD-Schicht führte bei allen Proben zu einem Rückgang der PLQY, allerdings in ganz unterschiedlichem Ausmaß. In Kontrollfilmen ist eine PLQY-Abnahme um mehr als eine Größenordnung typisch, was auf Defektzustände zurückzuführen ist, die durch PbI_2 -komplexierende Zusätze in der HTM-Schicht (z.B. *4-tert*-Butylpyridin) eingeführt werden.^[61] Eine ähnlich starke PLQY-Abnahme wurde in BMAA-behandelten Proben beobachtet, was darauf hindeutet, dass BMAA die nichtstrahlende Rekombination nicht verringert. Im Gegensatz dazu führte die Verwendung von

BDAA zu einer um eine Größenordnung höheren PLQY (Abbildung 4c), was auf eine effektive Verringerung der nichtstrahlenden Rekombination schließen lässt. Dies steht im Einklang mit den beobachteten Geräte- V_{oc} s: Der aus PLQY ermittelte Trend der Quasi-Fermi Niveaueaufspaltung (ΔE_F) (Tabelle S2) stimmt gut mit den beobachteten V_{oc} -Trends überein, was darauf hindeutet, dass der beobachtete V_{oc} -Anstieg aufgrund der Zugabe von BDAA hauptsächlich auf eine verringerte nichtstrahlende Rekombination zurückzuführen ist. Ein tieferes Verständnis der Mechanismen, die hinter dieser Abnahme der nichtstrahlenden Rekombination stehen, wurde durch zeitaufgelöste PL-Messungen gewonnen. Wie erwartet, waren die TRPL-Abklingvorgänge in Abwesenheit von HTM vergleichbar mit den etwas schnelleren Abklingvorgängen der behandelten Proben (Abbildung S28a, Tabelle S3). In Anwesenheit von HTM (Abbildung S28b) zeigten die Kontrollfilme und die BMAA-behandelten Filme ein ähnliches Verhalten, mit einem schnellen anfänglichen Abklingen innerhalb der ersten 30 ns, was auf einen Lochtransfer hindeutet. Interessanterweise zeigten BDAA-behandelte Filme ein deutlich anderes Verhalten; der anfängliche Abklingvorgang, der auf einen Ladungstransfer hinweist, war viel langsamer als bei den Kontrollfilmen und BMAA-behandelten Filmen. Trotzdem wirkte sich BDAA nicht negativ auf die Zelleistung aus (Abbildungen 4a und Abbildung S26). Dies deutet darauf hin, dass BDAA eine Barriere für den Lochtransport zwischen dem Perowskit und dem Spiro-OMeTAD-HTL bildet, die klein genug ist, um die Leistung der Zellen nicht negativ zu beeinflussen. Gleichzeitig führt diese Barriere zu einer effizienten Ladungstrennung zwischen Elektronen im Perowskit und Löchern im HTL, so dass die nichtstrahlende Rekombination an der Grenzfläche erfolgreich unterdrückt wird, was die PLQY-Ergebnisse bestätigt (Abbildung 4b-c). Der Grund für die verringerte nichtstrahlende Rekombination bei den BDAA Proben ist also eher eine verbesserte Ladungstrennung als eine Defektpassivierung. BDAA wirkt im Vergleich zu BMAA als wesentlich effizienterer Ladungstrenner, was wahrscheinlich auf seine größere Molekülgröße zurückzuführen ist, die zu einer dickeren Grenzfläche mit dem Perowskit führt.

Die Funktionalität der Aryl-Acetylen BMAA- und BDAA-Komponenten wurde theoretisch weiter untersucht. Um ihre Ladungstransporteigenschaften zu beurteilen, haben wir beide Systeme entweder als $n=1$ Phase des 2D-Perowskits oder als molekulare Deckschicht auf dem 3D-Perowskit betrachtet (S29 - S30 und Abbildung 5a) und ihre projizierte Zustandsdichte (PDOS) berechnet. Für den 2D-Perowskit auf der Basis von BDAA-Spacern lag das conduction band (CB) am unteren Rand des Perowskit-CB, während das Spacervalence band (VB) $\sim 0,27$ eV unter dem Perowskit-VB lag (Abbildung S29a und Abbildung 5a). Aufgrund der engen Packung der Spacerschicht und des großen π -konjugierten Systems des BDAA kam es zu einer erheblichen Wechselwirkung zwischen den Spacern innerhalb der Schicht, was zu delokalisierten Zuständen führte (Abbildung S29a, Abbildung 5a). Infolgedessen überschneiden sich die besetzten Zustände des Spacers mit den Perowskit-Orbitalen, wodurch der Ladungstransport erleichtert wird.

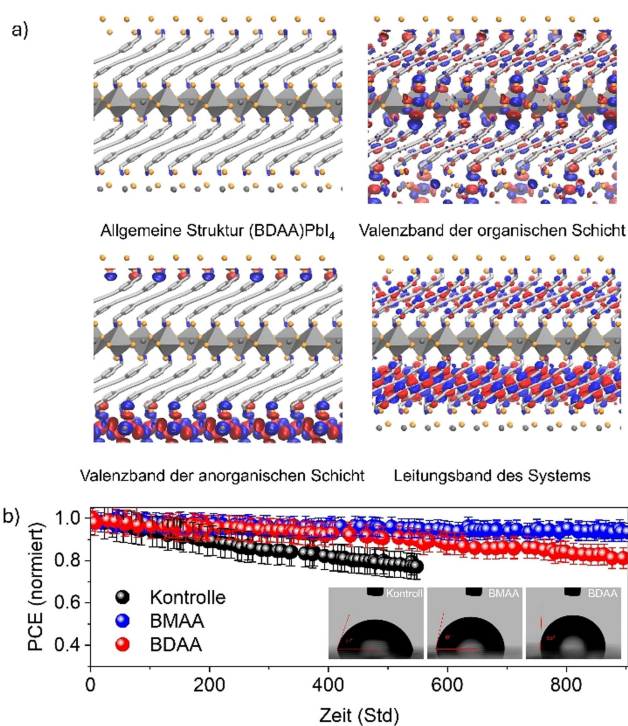


Abbildung 5. Theoretische Erkenntnisse und operative Stabilität. (a) Molekularstruktur des 2D/3D-Systems auf der Grundlage der (BDAA)PbI₄-Struktur zusammen mit den entsprechenden Molekülorbitalen, die die Valenzbandkanten sowohl auf der organischen BDAA-Schicht als auch auf der anorganischen {PbI₄}-Schicht zusätzlich zur Leitungsbandkante des Systems bilden, wie aus den DFT-Berechnungen hervorgeht. Ergänzende theoretische Berechnungen sind in den Abbildungen S29–S33, SI, dargestellt. (b) Entwicklung der PCE am Punkt maximaler Leistung für 8 nicht verkapselte FTO/c-TiO₂/mp-TiO₂/Cs_{0,05}FA_{0,85}MA_{0,10}Pb(I_{0,97}Br_{0,03})₃/Aryl-Acetylen/Spiro-OMeTAD/Gold-Bauelemente unter voller Sonnenbeleuchtung (AM 1,5 G, 100 mW cm⁻² unter Stickstoff bei 40 °C). Der anfängliche PCE von Kontroll-, BMAA- und BDAA-behandelten Bauteilen betrug 17,7%, 18,8% bzw. 19,3%. Die Einfügung zeigt Kontaktwinkelmessungen von (Cs_{0,05}FA_{0,85}MA_{0,10}Pb(I_{0,97}Br_{0,03})₃) mit Wassertropfen.

Allerdings liegt das VB des Spacers unterhalb der Kante des VB des Perowskits, so dass die Spacerschicht als kleine Barriere für den Lochtransport wirkt, während die Ausrichtung der CB einen effizienteren Elektronentransport nahelegt. Wenn BDAA als molekulare Deckschicht modelliert wurde, verbesserte sich die Bandenausrichtung zwischen dem Spacer und dem Perowskit, wobei das VB 0,18 eV unter dem des Perowskits lag und die Kante des CB durch Spacer-Zustände gebildet wurde (Abbildung S29b-S30). Insbesondere die highest occupied molecular orbitals (HOMO) der BDAA sind energetisch niedriger als das VB des Perowskits und dienen als Barriere für den Transport von Löchern. Diese Barriere ist jedoch nicht groß genug, um den Transport von Löchern durch die Schicht vollständig zu blockieren, allerdings ist sie zu groß für thermisch aktivierte Ladungssprünge durch Spacer-Zwischenzustände (d.h. $k_B T \sim 0,026$ eV bei 300 K), was darauf hindeutet, dass Löcher durch die dünne Spacer-Schicht tunneln. Um die Wahrscheinlichkeit des Tunnelns von Löchern abzuschätzen,

haben wir ein vereinfachtes Näherungsmodell verwendet, bei dem die Spacerschicht als rechteckige Lochbarriere modelliert wird (Abbildung S31). Unter der Annahme einer effektiven Lochmasse im Perowskit von 0,23 der Elektronenmasse⁽⁶²⁾ wurde eine simulierte Tunnelwahrscheinlichkeit von 22,3 % ermittelt, was zu einer Verlangsamung des Lochtransfers um den Faktor 4,47 im Vergleich zum System ohne Beschichtung führen würde, was in hervorragender quantitativer Übereinstimmung mit der experimentellen PL-Lochtransferate steht, die in Gegenwart der BDAA-Schicht im Vergleich zum reinen Perowskit 4,34 mal langsamer ist. Die BDAA-Beschichtung wirkt also nicht nur als Oberflächenschutz und Passivierungsschicht, sondern schafft auch eine dünne Grenzfläche zwischen dem Perowskit und der HTL, so dass Löcher vom Perowskit zur HTL tunneln können. Dies wird durch die enge Ausrichtung der VB des BDAA und des Perowskits ermöglicht, und ein solcher Synergieeffekt kann effektiv zu einer Steigerung der Gesamtleistung der Solarzellenvorrichtung beitragen. Dies deutet darauf hin, dass sowohl molekulare als auch 2D/3D-BDAA-basierte Beschichtungen die photovoltaischen Eigenschaften positiv beeinflussen würden.

Im Falle des BMAA-Systems liegen die höchsten besetzten Zustände des BMAA $\sim 0,5$ eV unterhalb der Perowskit-Bandkante, was zu einer höheren Energiebarriere für die Lochtunnelung führen würde als im Falle des BDAA (Abbildung S32–S33). Dies ist der Fall für den entsprechenden 2D-Perowskit und die molekulare Beschichtung (Abbildung S32). Aufgrund der spezifischen Anordnung und der geringeren Molekülgröße können die Spiro-OMeTAD-Moleküle, die den HTL bilden, die BMAA-Schicht dennoch durchdringen und engen Kontakt mit der Oberfläche des Perowskits herstellen (Abbildung S33a). Dies wird durch die senkrechte Ausrichtung der BMAA-Moleküle auf der Perowskit-Oberfläche und ihre strikte Bindung an organische Kationenstellen ermöglicht, die durch Abstände von mindestens 6,4 Å voneinander getrennt sind. Diese Anordnung in Verbindung mit der Größe der Aryl-acetylengruppe sorgt für eine unvollständige Abschirmung der Oberfläche und ermöglicht die Durchdringung des Spiro-OMeTAD in die Spacer-Schicht. Außerdem können sich die BMAA-Moleküle aufgrund des überschüssigen Raums biegen und neu ausrichten, so dass sich das Spiro-OMeTAD der Perowskit-Oberfläche annähern kann. Ab-Initio-Molekulardynamiksimulationen zeigen, dass der durchschnittliche Mindestabstand zwischen dem Oberflächenjodid und dem Spiro-OMeTAD im Falle der ursprünglichen und der mit BMAA behandelten Oberfläche gleich ist (Abbildung S33b). Eine solche Anordnung von BMAA-Molekülen auf der Oberfläche könnte somit zu einer effektiven HTL-Grenzfläche mit dem Perowskit führen, da das elektrostatische Feld der ionischen Perowskit-Oberfläche abgeschirmt wird, was zu einer günstigeren Wechselwirkung zwischen dem Spiro-OMeTAD und dem π -konjugierten Aryl-Acetylen-System von BMAA führt. Dementsprechend erwarten wir im Fall von BMAA keinen Einfluss des Abstandshalters auf den Transport, da das Loch selbst bei der molekularen Beschichtung vom Halogenid-Perowskit direkt zum Spiro-OMeTAD transportiert werden könnte, wie im Fall der unbehandelten

Oberfläche, was mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmt. Im Gegensatz dazu bietet BDAA eine dickere Schicht mit besserer Perowskit-Oberflächenabdeckung, die vom Spiro-OMeTAD nicht so leicht durchdrungen werden kann, das folglich nicht mehr in direktem Kontakt mit der Perowskit-Oberfläche steht, so dass der Transport durch Tunneln erfolgen muss.

In dieser Hinsicht stellt das BDAA-System eine einzigartige Klasse von Spacer-Kationen dar, die sich durch eine gute Ausrichtung sowohl mit dem VB als auch dem CB auszeichnen, wodurch es sich für Perowskit-Grenzflächen mit ladungselektiven Elektronen- und Löchertransport-schichten eignet. Die Ladungstransporteigenschaften könnten durch Derivatisierung der Phenylringe von BDAA weiter verbessert werden, was zu einer Verschiebung der HOMO-Energien und einer besseren Bandausrichtung an der Perowskit/HTL-Grenzfläche führt. Andererseits sollte eine ergänzende chemische Substitution oder die Ausnutzung der Photopolymerisationsreaktivität der Acetylengruppe ebenfalls möglich sein, um die LUMO-Energien etwas an die gewählte ETL-Schicht anzupassen. Die theoretische Analyse deutet darauf hin, dass selbst unsubstituiertes BDAA ein vielversprechendes System für die Grenzflächenmodulation mit beiden Ladungstransportschichten darstellt. Effiziente Ladungstransporteigenschaften werden durch den erweiterten π -konjugierten Aryl-Acetylenkern ermöglicht. Die durch das gesamte System delokalisierten π -Orbitale könnten sich sowohl mit Perowskit- als auch mit Ladungstransportschichten überlappen und so einen neuen Ansatz für die Entwicklung multifunktionaler Materialien und Grenzflächen bieten.

Es wurde erwartet, dass die Verwendung solcher gemischtdimensionalen Perowskit-Architekturen auch die Betriebsstabilität von Perowskit-Solarzellen beeinflusst, was durch die Überwachung der Entwicklung der photovoltaischen Leistung am maximum power point (MPP) bei kontinuierlicher Beleuchtung unter einer inerten Atmosphäre bei Umgebungstemperatur bewertet wurde (Abbildung 5b). Zu diesem Zweck stützten wir uns auf eine operativ stabilere Dreifachkation-Doppelhalogenid-Perowskit-Komposition (Einzelheiten in den SI). Die Verwendung von 2D-Perowskiten auf Acetylenbasis führte zu einer Verbesserung der Betriebsstabilität (Abbildung 4b), was wahrscheinlich auf die erhöhte Hydrophobie⁽⁶³⁾ zurückzuführen ist, die sich in der Vergrößerung des Kontaktwinkels mit Wassertropfen widerspiegelt (Abbildung 5b, Einfügung), was den Kontakt mit den Ladungstransportschichten beeinflussen kann. Während die anfängliche Leistung der Kontrollgeräte nach 500 Stunden um mehr als 20 % abnahm, behielten die behandelten Systeme mehr als 80 % bzw. 90 % ihrer anfänglichen Effizienz für mehr als 900 Stunden bei, und zwar für BDAA- und BMAA-Systeme. Dies zeigt den Einfluss von Aryl-Acetylen-Systemen auf Perowskit-Solarzellen und regt zu weiteren Untersuchungen und zur Optimierung des Ansatzes an.

Schlussfolgerung

Schichthybridperowskite haben ihr Potenzial zur Stabilisierung von Hybridperowskiten in der Photovoltaik bewiesen. Wir haben die Bildung neuartiger RP- und DJ-Perowskit-Phasen auf der Grundlage von Aryl-Acetylen-abgeleiteten BMAA- und BDAA-Spacern gezeigt. Die Bildung von 2D-Perowskiten wurde durch eine Kombination von Techniken nachgewiesen, darunter Röntgenbeugung, GIWAXS und Festkörper NMR -Spektroskopie, ergänzt durch optoelektronische Charakterisierung. Darüber hinaus wurde die photoinduzierte Polymerisation untersucht, und die strukturellen und optoelektronischen Eigenschaften sowie die Messungen der ionischen und elektronischen Leitfähigkeit schlossen eine Massen-Photopolymerisation aus. Die Einführung von Abstandshaltern auf Aryl-Acetylen-Basis in Perowskit-Solarzellen führte jedoch zu einer verbesserten Leistung mit einem Wirkungsgrad von bis zu 23 % und erhöhter Betriebsstabilität. DFT-Berechnungen ergaben, dass diese Aryl-Acetylen-Systeme einzigartige elektronische Eigenschaften und eine günstige Bandausrichtung mit dem Perowskit-Absorber aufweisen, was zu den hohen Leistungen beiträgt. Diese Ergebnisse regen zu weiteren Untersuchungen von Aryl-Acetylen-Derivaten in Hybridhalogenid-Perowskiten an, z.B. als Schablone für die Reaktivität innerhalb von Perowskit-Gerüsten für multifunktionale Materialien und Geräte.

Beiträge der Autoren

Das Projekt wurde von J.V.M. konzipiert, die die Synthese und Charakterisierung der Moleküle durch G.A. zusammen mit L.P. mit Unterstützung von M.G. überwachte. Das Projekt wurde von G.A. geleitet, die die Perowskit-Materialien und -Bauteile mit Unterstützung von M.R. und M.A. herstellte und charakterisierte, während D.J.K. Festkörper NMR -Messungen und -Analysen durchführte. P.Z. und G.A. führten die GIWAXS Messungen und -Analysen unter der Aufsicht von A.H. und F.S. durch, während F.F. die TAS-Messungen und -Analysen unter der Aufsicht von G.G. durchführte, und F.E. führte die PL-Analyse der von F.A. und G.A. hergestellten und gemessenen Filme durch. Schließlich führte M.O. die TEM-Messungen durch, die von M.O., C.M.W., A.H.W. und C.B. analysiert wurden. DFT-Berechnungen und Molekulardynamiksimulationen sowie deren Analyse und Interpretation wurden von V.S. mit Unterstützung von V.C., N.L., A.V. und U.R. durchgeführt, während J.V.M. und M.G. die Studie leiteten. Alle Autoren haben zum Manuskript beigetragen und es diskutiert.

Danksagung

Dieses Projekt wird durch den SNF PRIMA-Beitrag Nr. 193174 unterstützt. Teile der Forschung wurden bei SOLEIL (Paris, Frankreich) und ESRF (Grenoble, Frankreich) durchgeführt. Wir danken Dr. George Fish (Photochemical Dynamics Group, EPFL), Dr. Brian Carlsen (Lab

of Photonics and Interfaces, EPFL) und Weifan Luo (Smart Energy Materials, AMI) für ihre Hilfe bei der Durchführung einiger der Experimente und für fruchtbare Diskussionen. Wir möchten auch Dr. Laura Piveteau (ISIC-NMRP, EPFL) und Dr. Igor Mudrakovski (MPI-FKF) für ihre Unterstützung bei der Festkörper NMR -Spektroskopie sowie Dr. Pascal Schouwink (EPFL) für seine Hilfe bei GIWAXS-Messungen danken. Wir danken Armin Schulz und Armin Sorg (MPI-FKF) für ihre Hilfe, sowie Achim Güth (Nanostrukturlabor, MPI-FKF) für die Vorbereitung von strukturierten Substraten für Leitfähigkeitsmessungen und Florian Kaiser (MPI-FKF) für technische Unterstützung. Wir danken Andrea Resta und Alessandro Coati von der Beamline SIXS (SOLEIL) und Dr. Dmitry Chernyshov von der Beamline BM01 (ESRF) für ihre Unterstützung. Wir bedanken uns außerdem für die Förderung durch das BMBF (ERUM-Pro) Projekt 05 K19VTA und danken Niels Scheffczyk, Dr. Lena Merten und Leonard Simeonov für ihre Unterstützung. Darüber hinaus wurde diese Arbeit vom FARE Ricerca in Italia Projekt (EXPRESS, Nr. R18EN-KMTA3) unterstützt. F.F. und G.G. bedanken sich für die Unterstützung durch das Ministero dell'Università e della Ricerca (MUR), die Universität Pavia durch das Programm "Dipartimenti di Eccellenza 2023–2027" und den PHD-Fonds von FSE, Programma Operativo Nazionale (PON) Ricerche Innovazione 2014–2020 (CCI 2014IT16 M2OP005). M.O. dankt für die Finanzierung durch das Forschungs- und Innovationsprogramm Horizont 2020 der Europäischen Union im Rahmen der Marie Skłodowska-Curie-Finanzhilfvereinbarung Nr. 945363. U.R. dankt für die Finanzierung durch den SNF unter der Förderungsnummer 200020_219440 und für die Bereitstellung von Rechenressourcen durch das Schweizerische Nationale Rechenzentrum CSCS. Wir danken Niels Scheffczyk (Universität Tübingen) herzlich für seine wertvolle Unterstützung bei der Übersetzung des Manuskripts ins Deutsche.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass kein Interessenkonflikt besteht.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten können unter DOI:10.5281/zenodo.14707916 abgerufen werden und sind unter der Lizenz CC-BY-4.0 (Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0 International) verfügbar.

Stichwörter: Geschichtete Halogenid-Perowskite · funktionalisierte Spacer · FA-basierte Perowskite · Polymerisation · Perowskit-Photovoltaik

- [1] A. K. Jena, A. Kulkarni, T. Miyasaka, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 3036–3103.
- [2] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050–6051.

- [3] H. S. Kim, C. R. Lee, J. H. Im, K. B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, J. H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel, N. G. Park, *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 1–7.
- [4] M. Grätzel, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 838–842.
- [5] J. P. Correa-Baena, M. Saliba, T. Buonassisi, M. Grätzel, A. Abate, W. Tress, A. Hagfeldt, *Science* **2017**, *358*, 739–744.
- [6] Y. Rong, Y. Hu, A. Mei, H. Tan, M. I. Saidaminov, S. I. Seok, M. D. McGehee, E. H. Sargent, H. Han, *Science* **2018**, *361*, eaat8235.
- [7] R. Wang, M. Mujahid, Y. Duan, Z.-K. Wang, J. Xue, Y. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1808843.
- [8] M. V. Khenkin, E. A. Katz, A. Abate, G. Bardizza, J. J. Berry, C. Brabec, F. Brunetti, V. Bulović, Q. Burlingame, A. D. Carlo, R. Cheacharoen, Y.-B. Cheng, A. Colmann, S. Cros, K. Domanski, M. Duszka, C. J. Fell, S. R. Forrest, Y. Galagan, D. D. Girolamo, M. Grätzel, A. Hagfeldt, E. Hauff, H. Hoppe, J. Kettle, H. Köbler, M. S. Leite, S. Liu, Y.-L. Loo, J. M. Luther, C.-Q. Ma, M. Madsen, M. Manceau, M. Matheron, M. McGehee, R. Meitzner, M. K. Nazeeruddin, A. F. Nogueira, Ç. Odabaşı, A. Osherov, N.-G. Park, M. O. Reese, F. D. Rossi, M. Saliba, U. S. Schubert, H. J. Snaith, S. D. Stranks, W. Tress, P. A. Troshin, V. Turkovic, S. Veenstra, I. Visoly-Fisher, A. Walsh, T. Watson, H. Xie, R. Yıldırım, S. M. Zakeeruddin, K. Zhu, M. Lira-Cantu, *Nat. Energy* **2020**, *5*, 35–49.
- [9] J. Wei, Q. Wang, J. Huo, F. Gao, Z. Gan, Q. Zhao, H. Li, *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2002326.
- [10] C. C. Boyd, R. Cheacharoen, T. Leijtens, M. D. McGehee, *Chem. Rev.* **2018**, *119*, 3418–3451.
- [11] Z. Li, M. Yang, J. S. Park, S. H. Wei, J. J. Berry, K. Zhu, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 284–292.
- [12] G. E. Eperon, S. D. Stranks, C. Menelaou, M. B. Johnston, L. M. Herz, H. J. Snaith, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 982.
- [13] A. Binek, F. C. Hanusch, P. Docampo, T. Bein, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1249–1253.
- [14] J. V. Milić, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 2729–2740.
- [15] D. Bi, X. Li, J. V. Milić, D. J. Kubicki, N. Pellet, J. Luo, T. LaGrange, P. Mettraux, L. Emsley, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 4482.
- [16] S.-H. Turren-Cruz, A. Hagfeldt, M. Saliba, *Wissenschaft* **2018**, *362*, 449–453.
- [17] H. Zhang, M. K. Nazeeruddin, W. C. H. Choy, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1805702.
- [18] W. Luo, G. AlSabeih, J. V. Milić, **2022**, *50*, 342–366.
- [19] M. H. Futscher, J. V. Milić, *Front. Energy Res.* **2021**, *9*, 629074.
- [20] W. Tress, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 3106–3114.
- [21] J. V. Milić, *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 11428–11443.
- [22] Y. Lin, Y. Bai, Y. Fang, Q. Wang, Y. Deng, J. Huang, *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 1571–1572.
- [23] D. B. Mitzi, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 6107–6113.
- [24] D. B. Mitzi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **2001**, 1–12.
- [25] D. B. Mitzi, *J. Solid State Chem.* **1999**, *145*, 694–704.
- [26] B. Saparov, D. B. Mitzi, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 4558–4596.
- [27] C. M. M. Soe, C. C. Stoumpos, M. Kepenekian, B. Traoré, H. Tsai, W. Nie, B. Wang, C. Katan, R. Seshadri, A. D. Mohite, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16297–16309.
- [28] G. Grancini, M. K. Nazeeruddin, *Nat. Rev. Mater.* **2019**, *4*, 4–22.
- [29] L. Mao, C. C. Stoumpos, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1171–1190.
- [30] C. C. Stoumpos, D. H. Cao, D. J. Clark, J. Young, J. M. Rondinelli, J. I. Jang, J. T. Hupp, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 2852–2867.
- [31] L. Mao, W. Ke, L. Pedesseau, Y. Wu, C. Katan, J. Even, M. R. Wasielewski, C. C. Stoumpos, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3775–3783.
- [32] B. Tietke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1983**, *93*, 119–145.
- [33] C. Ortiz-Cervantes, P. I. Román-Román, J. Vazquez-Chavez, M. Hernández-Rodríguez, D. Solís-Ibarra, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 14078–14082.
- [34] R. C. Ledsham, P. Day, *J. Chem. Soc. Chem. Commun* **1981**, 921–922.
- [35] B. Tietke, G. Chapuis, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1984**, *22*, 2895–2921.
- [36] N. B. Chanh, C. Courseille, R. Duplessix, A. Meresse, M. Couzi, B. Tietke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlinear Opt.* **1990**, *188*, 261–271.
- [37] Y. Takeoka, K. Asai, M. Rikukawa, K. Sanui, *Chem. Commun* **2001**, 2592–2593.
- [38] A. H. Proppe, M. Wei, B. Chen, R. Quintero-Bermudez, S. O. Kelley, E. H. Sargent, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14180–14189.
- [39] S. Neghabi, R. Ghadari, *Sol. Energie* **2024**, *276*, 112701.
- [40] J. Jiang, X. Lang, Q. Zeng, M. B. Faheem, S. Rong, H. Zhao, Y. Li, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 13220–13230.
- [41] J. V. Milić, J.-H. Im, D. J. Kubicki, A. Ummadisingu, J.-Y. Seo, Y. Li, M. A. Ruiz-Preciado, M. I. Dar, S. M. Zakeeruddin, L. Emsley, M. Grätzel, *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1900284.
- [42] F. Jahanbakhshi, M. Mladenović, E. Kneschaurek, L. Merten, M. C. Gélvez-Rueda, P. Ahlawat, Y. Li, A. Dučinskas, A. Hinderhofer, M. Ibrahim Dar, W. Tress, B. Carlsen, A. Ummadisingu, S. M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt, F. Schreiber, F. C. Grozema, U. Rothlisberger, J. V. Milić, M. Graetzel, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 17732–17740.
- [43] G. C. Fish, A. T. Terpstra, A. Dučinskas, M. Almalki, L. C. Carbone, L. Pfeifer, M. Grätzel, J.-E. Moser, J. V. Milić, *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, *14*, 6248–6254.
- [44] A. Ishii, T. Miyasaka, *Sci. Adv.* **2020**, eabd3274.
- [45] D. J. Kubicki, D. Prochowicz, A. Hofstetter, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14173–14180.
- [46] A. Q. Alanazi, M. H. Almalki, A. Mishra, D. J. Kubicki, Z. Wang, L. Merten, F. T. Eickemeyer, H. Zhang, D. Ren, A. Y. Alyamani, H. Albrithen, A. Albadri, M. H. Alotaibi, A. Hinderhofer, S. M. Zakeeruddin, F. Schreiber, A. Hagfeldt, L. Emsley, J. V. Milić, M. Graetzel, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2101163.
- [47] C. Qin, L. Xu, Z. Zhou, J. Song, S. Ma, Z. Jiao, Y. Jiang, *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 3069–3076.
- [48] D. Giovanni, W. K. Chong, Y. Y. F. Liu, H. A. Dewi, T. Yin, Y. Lekina, Z. X. Shen, N. Mathews, C. K. Gan, T. C. Sum, *Adv. Sci.* **2018**, *5*, 1800664.
- [49] P. Schiettecatte, Z. Hens, P. Geiregat, *J. Chem. Phys.* **2023**, *158*, 014202.
- [50] Y. Boeije, W. T. M. Van Gompel, Y. Zhang, P. Ghosh, S. J. Zelewski, A. Maufort, B. Roose, Z. Y. Ooi, R. Chowdhury, I. Devroey, S. Lenaers, A. Tew, L. Dai, K. Dey, H. Salway, R. H. Friend, H. Sirringhaus, L. Lutsen, D. Vanderzande, A. Rao, S. D. Stranks, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 21330–21343.
- [51] D. Moia, I. Gelmetti, P. Calado, Y. Hu, X. Li, P. Docampo, J. de Mello, J. Maier, J. Nelson, P. R. Barnes, *Phys. Rev. Appl.* **2022**, *18*, 044056.
- [52] V. Kattoor, K. Awasthi, E. Jokar, E. W.-G. Diao, N. Ohta, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 26623–26634.
- [53] D. Moia, M. Jung, Y.-R. Wang, J. Maier, *Phys Chem Chem Phys* **2023**, *25*, 13335–13350.
- [54] G. Y. Kim, A. Senocrate, D. Moia, J. Maier, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2002426.
- [55] A. Dučinskas, M. Jung, Y.-R. Wang, J. V. Milić, D. Moia, M. Grätzel, J. Maier, *J. Mater. Chem. C* **2024**, *12*, 7909–7915.
- [56] C. Kantha, H. Kim, Y. Kim, J.-M. Heo, J. F. Joung, S. Park, J.-M. Kim, *Farbstoffe Pigmente* **2018**, *154*, 199–204.
- [57] M. Othman, Q. Jeangros, D. A. Jacobs, M. H. Futscher, S. Zeiske, A. Armin, A. Jaffrès, A. G. Kuba, D. Chernyshov, S.

- Jenatsch, S. Züfle, B. Ruhstaller, S. Tabean, T. Wirtz, S. Eswara, J. Zhao, T. J. Savenije, C. Ballif, C. M. Wolff, A. Hessler-Wyser, *Energy Env. Sci.* **2024**.
- [58] T. A. S. Doherty, S. Nagane, D. J. Kubicki, Y.-K. Jung, D. N. Johnstone, A. N. Iqbal, D. Guo, K. Frohna, M. Danaie, E. M. Tennyson, S. Macpherson, A. Abfalterer, M. Anaya, Y.-H. Chiang, P. Crout, F. S. Ruggeri, S. Collins, C. P. Grey, A. Walsh, P. A. Midgley, S. D. Stranks, *Science* **2021**, *374*, 1598–1605.
- [59] P. Verardi, F. Craciun, L. Mirengi, M. Dinescu, V. Sandu, *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *138*, 552–556.
- [60] M. Almalki, M. H. Alotaibi, A. Q. Alanazi, F. T. Eickemeyer, S. M. Alenzi, Y. A. Alzahrani, L. Piveteau, A. Y. Alymani, A. Albadri, H. Albrithen, J. V. Milić, S. M. Zakeeruddin, H. Zhang, M. Grätzel, *Adv. Funct. Mater.* **2024**, *34*, 2309789.
- [61] W. Li, H. Dong, L. Wang, N. Li, X. Guo, J. Li, Y. Qiu, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 13587–13592.
- [62] S. Wang, W. Xiao, F. Wang, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 32364–32369.
- [63] G. Wu, H. Li, S. Chen, S. Liu, Y. Zhang, D. Wang, *Nanomaterials* **2022**, *12*, 3881.

Manuskript erhalten: 10. September 2024
Akzeptierte Fassung online: 11. Januar 2025
Endgültige Fassung online: 31. Januar 2025